

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 27630

(54)

Méthode de revêtement d'un film d'oxyde de métal réflecteur de chaleur sur une surface de verre.

(51)

Classification internationale (Int. Cl. ³). C 03 C 17/10.

(22)

Date de dépôt..... 26 décembre 1980.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : Japon, 28 décembre 1979, n° 54-170462.

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 27 du 3-7-1981.

(71)

Déposant : Société dite : CENTRAL GLASS COMPANY LTD, résidant au Japon.

(72)

Invention de : Seiki Okino, Toshiharu Yanai et Katsuto Tanaka.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Cabinet Z. Weinstein,
20, av. de Friedland, 75008 Paris.

La présente invention se rapporte généralement à la production d'une surface de verre réfléchissante de chaleur, et plus particulièrement à un procédé de revêtement sur une surface de verre d'un film d'oxyde de métal réfléchissant de chaleur, en pulvérisant une solution d'un composé organo-métallique décomposable thermiquement sur une surface de verre chauffée pour obtenir par là-même la décomposition thermique du composé métallique en oxyde de métal.

Une méthode traditionnelle de production de surface de verre réfléchissante de chaleur consiste à recouvrir un côté du verre d'un film d'oxyde de métal réfléchissant de chaleur en pulvérisant une solution contenant un composé organo-métallique décomposable thermiquement, dissous dans un solvant organique, sur une surface de verre chauffée, pour obtenir par là-même la décomposition thermique du composé organo-métallique en oxyde de métal. L'oxyde de titane TiO_2 est un des oxydes de métal connus pour cette application et la présente invention porte en particulier sur la formation d'un film d'oxyde de titane ou d'un film d'oxyde de métal, dont le composant principal est l'oxyde de titane, sur une surface de verre selon le procédé de pulvérisation ci-dessus.

Le procédé de pulvérisation ci-dessus convient tout à fait à la production industrielle de verre réfléchissant de chaleur. Cependant lorsqu'un film d'oxyde de titane est formé sur une surface de verre selon ce procédé, ce film d'oxyde de titane est sujet à présenter une multitude de taches opaques, chacune d'un diamètre de 5 à 20 microns. Ces taches rendent le film d'oxyde de titane brumeux et de là détériorent fortement l'aspect du film. De plus la force d'adhésion du film d'oxyde de titane à la surface de verre devient plus faible dans la zone de chacune des taches, ainsi le film d'oxyde de titane présentant de telles taches est de qualité inférieure à un film d'oxyde de titane uniforme et sans défaut, il en est de même pour la durabilité et particu-

lièrement pour la résistance aux attaques chimiques.

5 Ce problème a déjà été soulevé, et on a tenté de le résoudre en utilisant par exemple un solvant spécial et/ou un certain additif, mais aucun moyen totalement efficace n'a encore été trouvé.

La présente invention a pour objet un procédé amélioré de revêtement sur une surface de verre d'un film d'oxyde de métal réflecteur de chaleur, le composant principal en étant l'oxyde de titane, procédé selon 10 lequel le film d'oxyde de métal peut être formé pratiquement sans aucun défaut tel que les taches opaques ci-dessus, et présente par conséquent un aspect impeccable et une plus grande durabilité.

La présente invention repose sur notre découverte 15 selon laquelle une cause fondamentale de l'apparition de minuscules taches opaques dans le film d'oxyde de titane formé sur une surface de verre selon la méthode traditionnelle de pulvérisation, est la présence de moisissure en quantité non négligeable dans l'atmosphère de pulvérisation, atmosphère constituée de l'air de la chambre de 20 pulvérisation, de l'air comprimé utilisé pour pulvériser la solution, et des gouttellettes de la solution pulvérisée. Nous avons confirmé que dans les conditions traditionnelles de pulvérisation selon la méthode de revêtement sur surface de verre d'un film d'oxyde de titane, la moisissure 25 contenue dans l'atmosphère de pulvérisation s'élève de 0,01 à 0,1 en terme d'humidité absolue ($\text{Kg H}_2\text{O/Kg air sec}$).

Du fait de la présence d'une telle quantité de moisissure dans l'atmosphère de pulvérisation, atmosphère 30 chaude, du moins dans la zone voisine de la surface de verre chauffé, une partie du composé de titane organique pulvérisé est hydrolysée avant son arrivée à la surface de verre chauffé, et cette partie hydrolysée du composé de titane organique est polymérisée pour former des 35 particules collantes relativement grandes. Aux endroits où la surface de verre chauffé reçoit la pulvérisation des grandes particules collantes formées par le processus

d'hydrolyse-polymérisation, il est inévitable que le film d'oxyde de titane formé sur la surface de verre contienne une très grande quantité de taches opaques et que par là-même son aspect et sa durabilité ne soient pas satisfaisantes.

De plus nous avons découvert qu'un film d'oxyde de titane sans défaut peut se former, et ce avec une bonne reproductivité, par un contrôle sévère de la quantité de moisissure contenue dans l'atmosphère de pulvérisation pour le procédé de pulvérisation en question.

La présente invention consiste en un procédé de revêtement sur une surface de verre, d'un film d'oxyde de métal réflecteur de chaleur, dont le composant principal est l'oxyde de titane, lequel procédé comporte l'opération connue de pulvérisation d'une solution contenant un composé organique de titane décomposable thermiquement dissous dans un solvant organique, sur une surface de verre chauffée de manière à être maintenue à une température suffisante pour provoquer la décomposition thermique du composé organique de titane en oxyde de titane. L'amélioration apportée par cette invention réside en ce que la pulvérisation est réalisée en maintenant l'humidité absolue de l'atmosphère de pulvérisation au dessous d'environ 0,008 kg H₂O/Kg de gaz sec.

D'après le développement ci-dessus, il s'entend qu'un film d'oxyde de métal réflecteur de chaleur à composer selon le procédé de l'invention n'est pas limité à un seul film de titane pratiquement pur, mais peut alternativement être un film ayant pour composant principal l'oxyde de titane et en plus, au minimum un autre oxyde de métal tel que l'oxyde ou les oxydes de cobalt, chrome, fer, nickel, étain, manganèse, aluminium, indium, zinc, silicium et/ou arsenic. Dans ce cas, la solution à vaporiser est telle qu'elle contient non seulement un composé de titane organique mais aussi un ou plusieurs composés de métaux utilisés traditionnellement, comme matériaux pour les oxydes de métaux supplémentaires,

le tout dissous dans un solvant.

L'amélioration de l'invention n'écarte pas la possibilité de sélectionner un composé à partir d'une grande variété de composés organiques de titane décomposables thermiquement, à partir du procédé de pulvérisation traditionnel . Quelques exemples de composés organiques de titane utilisables selon le procédé de l'invention sont les titanates alcoyle tels que tétraéthyltitanate, tétrapropyltitanate, tétraisobutyltitanate, tétra-sec-butyltitanate, tétra-tert-butyltitanate , tétra-n-pentyltitanate et tétra-i-pentyltitanate ; les acylates de titane tels que l'hydroxytitane stéarate, l'isopropoxytitane stéarate et l'isopropoxytitane isoacylate ; et les composés chélatés de titane tels que le titane éthylèneglycolate, le 1,3-butanediol titanate, l'hexylèneglycol titanate, le titane acétylacétonate, le méthylacétoacétate de titane, l'éthylacétoacétate de titane, le triéthanolamine titane et le titane diisopropoxy-mono-octylèneglycoxy monoacétylacétonate.

Pour préparer une solution du composé organique de titane choisi, il convient d'utiliser un solvant organique ne contenant pas d'eau, en sélectionnant par exemple un ou deux parmi des hydrocarbures, hydrocarbures halogénés, alcools, éthers, cétones ou esters.

Comme spécifié ci-dessus, l'opération de pulvérisation de la solution d'un procédé selon l'invention est réalisée en maintenant l'humidité absolue de l'atmosphère au dessous d'environ 0,008 kg H₂O/kg de gaz sec. Si l'humidité absolue de l'atmosphère de pulvérisation passe à environ 0,009 kg H₂O/kg d'air sec ou à plus, il en résulte la formation d'une couche d'oxyde de titane présentant un nombre considérable de taches opaques donnant au film un aspect brumeux et affaiblissant sa résistance aux attaques chimiques.

Un tel contrôle sévère de l'humidité de l'atmosphère de pulvérisation peut être réalisé en emplissant la chambre de pulvérisation d'air séché et déshumidifié et en

utilisant de l'air totalement déshumidifié comme source d'air comprimé pour pulvériser la solution. Il est également approprié d'avoir recours à une technique dite de pulvérisation sans d'air ou à un procédé de pulvérisation d'azote.

5 Une surface de verre à recouvrir et préchauffée peut être à une température supérieure à 500°C mais au dessous de sa température de ramollissement, quand la solution de composé de titane y est vaporisée. Il est préférable de maintenir la surface de verre entre 550 et 600°C environ.
10 Si l'on recouvre la plaque de verre selon le procédé de l'invention aussitôt après sa formation à partir du verre fondu, il ne sera pas nécessaire de chauffer spécialement la plaque de verre devant subir la pulvérisation.

15 L'invention sera mieux comprise à la lecture des exemples qui suivent qui ne doivent en aucun cas en limiter le cadre.

Exemple 1.

Dans une chambre de pulvérisation emplie d'air
20 séché et déshumidifié, une solution contenant 30% en volume de chlorure de méthylène, 30% en volume d'alcool d'isopropyle et 40% en volume de diisopropoxy-monooctylène-glycoxy acétylacétonate de titane a été pulvérisée sur une surface majeure d'une plaque de verre de chaux
25 sodée de 300 mm X 300 mm et une épaisseur de 6 mm, obtenue par processus de flottation et maintenue à une température de 575°C. La pulvérisation d'air déshumidifié et comprimé à 2,943 bars et comprimé a duré 20 secondes à un taux constant de 1,5 ml par seconde, et par là-même a recouvert
30 la surface de verre d'un film d'oxyde de titane. Ce procédé de pulvérisation a été effectué quatre fois en faisant varier faiblement l'humidité absolue de l'atmosphère de pulvérisation (en contrôlant le degré de déshumidification de l'air) de 0,008 à 0,005 kg de H₂O/kg
35 d'air sec environ comme montré sur le tableau 1 ci-après.

Les plaques de verre résultant des quatre pulvérisations étaient pratiquement identiques pour ce qui est de

leurs caractéristiques de réflexion et de transmission.

Les valeurs numériques étaient les suivantes :

Réflexion de lumière visible..... 33%

Transmission de lumière visible..... 64%

5 Réflexion de radiation solaire..... 25%

Transmission de radiation solaire..... 63%

Référence 1.

10 A titre de comparaison, le procédé de revêtement de l'exemple 1 a été répété en faisant varier l'humidité absolue de l'atmosphère de pulvérisation de 0,015 à 0,009 kg H₂O/kg d'air sec environ, comme montré au tableau 1.

15 Les caractéristiques de réflexion et de transmission des plaques de verre recouvertes d'oxyde de titane n'étaient pas différentes des plaques de verre recouvertes obtenues à l'exemple 1.

20 Les plaques de verre de l'exemple 1 et de la référence 1 ont été examinées attentivement à l'œil nu pour détecter l'apparition du film d'oxyde de titane et le degré de perceptibilité de minuscules taches opaques pouvant se trouver dans le film, elles ont également été examinées au verre grossissant pour compter le nombre de taches par unité de surface du film. Puis les plaques de verre ont été soumises à un test de résistance aux acides et à un test de résistance aux
25 alcalis (utilisation d'échantillons séparés pour les tests individuels) pour examiner la durabilité du film.

30 Pour le test de résistance aux acides, les échantillons ont été immergés dans une solution contenant 10% de HCl maintenue à 25°C jusqu'à ce que le film d'oxyde de chaque échantillon soit détérioré (considéré comme détérioré du fait de l'apparition de trous d'épingle dans le film ou du pelage du film même localement, à partir de la plaque de verre).

35 Pour le test de résistance aux alcalis, les échantillons ont été immergés dans une solution de 1 N NaOH maintenue à 25°C, jusqu'à ce que le film d'oxyde de chaque échantillon soit détérioré (considéré comme

détérioré sur le même critère que pour le test de résistance à l'acide).

Les résultats de l'observation et des tests de résistance sont représentés au tableau 1.

TABLEAU 1

Humidité de l'atmosphère de pulvérisation (kg H ₂ O/kg air sec)	taches opaques		Résistance aux acides	Résistance aux alcalis
	nombre par cm ²	à l'œil nu		
<u>REFERENCE 1</u>				
Essai 1	0,0149	> 300	2 jours	2 jours
Essai 2	0,0129	230	8 jours	5 jours
Essai 3	0,0098	160	13 jours	10 jours
Essai 4	0,0089	125	27 jours	22 jours
<u>EXEMPLE 1</u>				
Essai 1	0,0079	73	> 30 jours	> 30 jours
Essai 2	0,0069	51	> 30 jours	> 30 jours
Essai 3	0,0059	36	> 30 jours	> 30 jours
Essai 4	0,0049	20	> 30 jours	> 30 jours

Exemple 2.

Cet exemple était identique à l'exemple 1, à cette différence près que pour chaque essai de pulvérisation la plaque de verre était maintenue à une température de 600°C.

Les caractéristiques de réflexion et de transmission des plaques de verre recouvertes obtenues étaient les suivantes :

10	Réflexion de lumière visible.....	34%
	Transmission de lumière visible.....	63%
	Réflexion de radiation solaire.....	26%
	Transmission de radiation solaire.....	62%

Référence 2.

15 Le processus de revêtement de l'exemple 2 a été répété en faisant varier l'humidité absolue de l'atmosphère de pulvérisation d'environ 0,015 à environ 0,009 kg H₂O/kg d'air sec.

20 Les plaques de verre obtenues pour l'exemple 2 et pour la référence 2 ont été soumises à l'examen visuel et à des tests de résistance aux acides et aux alcalis décrits pour l'exemple 1 et la référence 1. Les résultats en sont présentés au tableau 2.

TABLEAU 2.

Humidité de l'atmosphère de pulvérisation (kg H ₂ O/kg air sec)	Taches opaques nombre par cm ² à l'œil nu	Résistance aux acides	résistance aux alcalis
<u>REFERENCE 2.</u>			
Essai 1 0,0149	> 300	3 jours	2 jours
Essai 2 0,0129	170	10 jours	7 jours
Essai 3 0,0098	135	27 jours	22 jours
Essai 4 0,0089	100	30 jours	30 jours
<u>EXEMPLE 2</u>			
Essai 1 0,0079	57	> 30 jours	> 30 jours
Essai 2 0,0069	40	> 30 jours	> 30 jours
Essai 3 0,0059	28	> 30 jours	> 30 jours
Essai 4 0,0049	12	> 30 jours	> 30 jours

Exemple 3.

Pour cet exemple on a utilisé une solution contenant 30% en volume de benzène, 30% en volume de méthanol et 40% en volume d'éthylacétoacétate de titane. Cette solution a été pulvérisée sur la plaque de verre mentionnée à l'exemple 1 par le même procédé et dans les mêmes conditions y compris condition de température, que la plaque de verre de l'exemple 1.

Les caractéristiques de réflexion et de transmission des plaques de verre revêtues obtenues sont les suivantes :

Réflexion de lumière visible.....	32%
Transmission de lumière visible.....	65%
Réflexion de radiation solaire.....	25,5%
Transmission de radiation solaire.....	63,5%

Référence 3.

Le procédé de revêtement de l'exemple 3 a été répété en faisant varier l'humidité absolue de l'atmosphère de vaporisation d'environ 0,015 à environ 0,009 kg H₂O/kg d'air sec.

Les plaques de verre obtenues à l'exemple 3 et à la référence 3 ont été soumises à un examen visuel, aux tests de résistance aux acides et aux alcalis décrits plus haut. Les résultats en sont représentés au tableau 3.

TABLEAU 3

Humidité de l'atmosphère de pulvérisation (kg H ₂ O/kg air sec)	taches opaques Nombre par cm ² à l'œil nu	Résistance aux acides	Résistance aux alcalis
<u>REFERENCE 3.</u>			
Essai 1	0,0149	3 jours	2 jours
Essai 2	0,0129	10 jours	6 jours
Essai 3	0,0098	12 jours	10 jours
Essai 4	0,0089	28 jours	25 jours
<u>EXEMPLE 3</u>			
Essai 1	0,0079	> 30 jours	> 30 jours
Essai 2	0,0069	> 30 jours	> 30 jours
Essai 3	0,0059	> 30 jours	> 30 jours
Essai 4	0,0049	> 30 jours	> 30 jours

Exemple 4.

Cet exemple était généralement similaire aux exemples 1 et 3. La seule modification est que l'on a pulvérisé une solution comprenant 50% en volume de benzène, 10% en volume de méthanol, et 40% en volume de triéthanolamine titane . Les caractéristiques de réflexion et de transmission des plaques de verre recouvertes obtenues dans cet exemple étaient les suivantes :

	Réflexion de lumière visible.....	33%
10	Transmission de lumière visible.....	64%
	Réflexion de radiation solaire.....	25%
	Transmission de radiation solaire.....	63%

Référence 4.

Le processus de revêtement de l'exemple 4 a été répété en appliquant à l'atmosphère de pulvérisation les mêmes variations d'humidité absolue que pour les références 1 et 3.

Les résultats de l'examen visuel et des tests de résistance aux acides et aux alcalis sur les plaques de verre recouvertes obtenues pour l'exemple 4 et la référence sont présentés au tableau 4.

TABLEAU 4.

Humidité de l'atmosphère de pulvérisation (kg H ₂ O/kg air sec)	taches opaques		Résistance aux acides	Résistance aux alcalis
	Nombre par cm ² à l'œil nu			
<u>REFERENCE 4.</u>				
Essai 1	0,0149	> 300	2 jours	2 jours
Essai 2	0,0129	270	6 jours	3 jours
Essai 3	0,0098	210	10 jours	5 jours
Essai 4	0,0089	145	20 jours	18 jours
<u>EXEMPLE 4.</u>				
Essai 1	0,0079	78	>30 jours	> 30 jours
Essai 2	0,0069	66	>30 jours	> 30 jours
Essai 3	0,0059	63	>30 jours	> 30 jours
Essai 4	0,0049	51	>30 jours	> 30 jours

Bien entendu l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits qui n'ont été donnés qu'à titre d'exemple. En particulier elle comprend tous les moyens constituant des équivalents techniques des moyens
5 décrits ainsi que leurs combinaisons si celles-ci sont exécutées suivant son esprit et mises en œuvre dans le cadre de la protection comme revendiquée.

R E V E N D I C A T I O N S

=====

1. Procédé de revêtement d'une surface de verre avec un film d'oxyde de métal réflecteur de chaleur dont le composant principal est l'oxyde de titane, par l'intermédiaire d'une solution vaporisante contenant un composé de titane organique décomposable thermiquement dissous dans un solvant organique, sur une surface de verre ayant été chauffée de manière à être maintenue à une température entraînant la décomposition thermique dudit composé de titane organique en oxyde de titane,
- 5
- 10 l'amélioration étant caractérisée en ce que la vaporisation est effectuée en maintenant l'humidité absolue de l'atmosphère de vaporisation dans laquelle ladite plaque de verre est disposée au dessous d'environ 0,008 kg H₂O/kg de gaz sec.
- 15 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite température varie d'environ 550°C à environ 600°C.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite atmosphère de pulvérisation est essentiellement constituée d'air sec et de gouttelettes pulvérisées de ladite solution.
- 20 4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit composé de titane organique est un titanate d'alkyl.
5. Procédé selon la revendication 1, pour lequel ledit composé du titane organique est un acylate de titane.
- 25 6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit composé de titane organique est un composé de titane chélaté.